

Ocorrência de Pesticidas no Solo Cultivado com Cebola no Vale do Submédio São Francisco – Brasil

Occurrence of Pesticides in Soil Cultivated with Onion in the Submedio San Francisco Valley – Brazil

Inaracy Gomes Martins,^{a,*} Bruno Henrique da Silva do Nascimento,^b Luiz Claudio Correa,^c Alessandra Monteiro Salviano,^d Leonardo Sousa Cavalcanti,^a Larissa Araújo Rolim,^a Paula Tereza de Souza Silva^b

^aUniversidade Federal do Vale do São Francisco, Av. José de Sá Maniçoba s/n, Centro, CEP 56304-205, Petrolina-PE, Brasil

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Rua Maria Luzia de Araújo Gomes Cabral 791, João de Deus, CEP 56316-686, Petrolina-PE, Brasil

^cEMBRAPA, Rodovia BR-428, km 152 s/n, Zona Rural, CEP 56302-970, Petrolina-PE, Brasil

^dEMBRAPA SOLOS UEP RECIFE, Rua Antônio Falcão 402, Boa Viagem, CEP 51020-240, Recife-PE, Brasil

*E-mail: martinsinaracy@gmail.com

Recebido: 9 de Outubro de 2023

Aceito: 5 de Abril de 2024

Publicado online: 7 de Maio de 2024

The extensive and disorderly use of pesticides in agricultural production raises concerns about food and environmental security. A multi-residue method was validated to detect and quantify pesticide residues used in onion cultivation in the Submédio São Francisco Valley using the QuEChERS method and quadrupole UPLC/MS analysis. The method was validated with good linearity ($R^2 > 0.9991$), recoveries ranging from 77 to 120%, and with a relative standard deviation (RSD) of up to 8%. The limits of detection (LOD) ranged from 0.12 to 39 $\mu\text{g kg}^{-1}$ while the limits of quantification (LOQ) ranged from 0.40 to 1.32 $\mu\text{g kg}^{-1}$. This method is capable of quantifying pesticide residues of acetamiprid, carbofuran, dimethoate, fenarimol, imidacloprid, metalaxyl, methomyl, tebuconazole, and thiamethoxam. The method was applied to 90 samples of onion growing soils collected in different periods. The fungicide fenarimol represents the highest occurrence, being quantified in 88 samples analyzed with concentrations ranging from 0.30 to 4.30 $\mu\text{g kg}^{-1}$. The insecticide thiamethoxam was the compound that presented the highest levels, being found in thirteen samples with concentrations ranging from 0.60 to 65.60 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Results of high concentrations of substances were obtained in soil samples from Juazeiro, Bahia. Bartlett's sphericity test ruled out the null hypothesis of the correlation between the physicochemical characteristics of the soil and the concentration of the compounds. Principal component analysis (PCA) was applied to explain the variability of the results, being possible to affirm that the persistence of the compounds in the soils is directly related to its fraction of clay and silt.

Keywords: QuEChERS; soil; onion culture; UPLC-MS.

1. Introdução

O Vale do Submédio São Francisco destaca-se no agronegócio brasileiro pela elevada produção de frutas e hortaliças, tendo a cebola (*Allium cepa* L.) papel de destaque. As cidades baianas de Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro são responsáveis pela produção da espécie na região.¹ É uma cultura praticada principalmente por pequenos produtores e pode ser realizada o ano todo através do método de plantio direto, que é o mais vantajoso devido à redução da mão de obra e insumos e ao aumento de produção.² Entretanto, é uma espécie altamente suscetível ao aparecimento de pragas e doenças tornando necessário o uso de pesticidas (fungicidas, herbicidas e inseticidas) para mitigá-las.³

O alto uso de pesticidas na agricultura leva a uma preocupação com a contaminação ambiental dos solos e da água, por meio do processo de lixiviação e carreamento.⁴ O comportamento dos pesticidas no solo está relacionado com as características dos princípios ativos tais como: solubilidade em água, coeficiente de adsorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}), produto da constante de dissociação ácida do composto (pka), pressão de vapor (PV), constante da lei de Henry (KH), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) no solo e na água⁵ e, também, com as características do solo. A ocorrência desses produtos no solo pode ocasionar alterações na fertilidade e composição biológica, comprometimento das culturas em sucessão e contaminação da superfície e das águas subterrâneas.⁶ Isto pode oferecer grave ameaça aos organismos não-alvo.⁷

Estudos de persistência de pesticidas em solo mostram que estes compostos permanecem no meio por tempo superior ao controle da praga e doença, evidenciando padrões de contaminação ambiental.⁸⁻¹³ Sendo assim, conhecer os níveis de resíduos de pesticidas no solo representa grande importância, servindo de parâmetro para avaliar a intervenção do sistema produtivo adotado.¹⁴

A escolha do método de extração e preparação de amostras, entretanto, é a etapa determinante

para obtenção de bons resultados na quantificação de analitos, devido à diversidade de constituintes da própria matriz e às baixas concentrações dos analitos.¹⁵ Vários procedimentos de extração são utilizados para a determinação de pesticidas em solo, dentre os métodos clássicos estão: extração por Soxhlet, ultrassom, aquecimento, refluxo e agitação mecânica. Todos os procedimentos de extração devem ser seguidos de etapas de limpeza dos interferentes nos extratos (*clean up*). No entanto, tais métodos consomem grandes quantidades de tempo, amostra e solventes orgânicos de alta qualidade.¹⁶

Em 2003, surgiu um método alternativo de extração conhecido por QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) desenvolvido por Anastassiades.¹⁷ Este tem sido utilizado em alternativa aos métodos clássicos devido ao uso reduzido de solventes, rapidez, facilidade, economia, efetividade, robustez e segurança por atender a criteriosos parâmetros de limites máximos de resíduos determinados por legislações internacionais.¹⁸ Esse vem sendo utilizado em conjunto com análises por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa (HPLC-MS, do inglês *high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry*).¹⁹

Na literatura, encontram-se alguns estudos sobre a ocorrência de pesticidas em solo cultivados com cebola. Pinheiro²⁰ empregou o QuEChERS e a HPLC-MS para avaliar concentrações de resíduos de pesticidas no perfil do solo de cebolicultura, em Santa Catarina, determinando resíduos nas camadas mais profundas (80 a 100 cm). Já Janaki, Pryia e Chinnuasamy²¹ investigaram a dissipação em campo de cebola tratado com herbicida, sob condições tropicais indianas. O estudo do comportamento de resíduos de fungicidas em solos cultivados com cebola na Índia também foi descrito em trabalhos de Mohapatra,²² Mohapatra e Deepa.²³

Diante disso, o objetivo deste estudo é avaliar a ocorrência dos pesticidas acetamiprido, carbofurano, dimetoato, fenarimol, imidacloprido, metomil, metalaxil, tebuconazol e tiametoxam em solos oriundos do cultivo da cebolicultura nos municípios de Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro empregando QuEChERS e cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada ao espectrometro de massas (UPLC-MS). Os resultados obtidos servirão de alerta aos agricultores da região para o uso racional desses compostos, bem como a escolha do manejo com a utilização de outros com menos resistência no meio ambiente.

2. Experimental

2.1. Produtos químicos e reagentes

Foram utilizados produtos químicos de grau analítico e os solventes em grau HPLC. Acetonitrila (PanReac AppliChem - Glenview, Illinois, EUA), ácido acético (HAc) P.A. (Química Moderna - Barueri-SP), metanol

(MeOH) e cloreto de sódio (NaCl) (Merck's LiChrosolv - Darmstadt, Alemanha), citrato de sódio di-idratado (DHS) (Neon - São Paulo-SP), sulfato de magnésio (MgSO₄) (Dinâmica - Indaiatuba-SP), hidrogeno citrato de sódio sesqui-hidratado P.A. (TSCD) e sílica PSA. Os padrões analíticos de acetamiprido (99,9%), tebuconazol (99,3%), dimetoato (99,5%), metalaxil (99,8%), fenarimol (99,9%) e metomil (99,9%) foram comprados da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Os padrões carbofurano (98,5%), imidacloprido (98,0%) e tiametoxan (98,5%) foram adquiridos da companhia Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Baviera, Alemanha). A água utilizada foi purificada através do sistema Milli Q (Millipore, Molsheim, França).

2.2. Área de estudo e coleta de amostra

Os analitos estudados (Tabela 1) foram selecionados com base na ocorrência de uso para a produção de cebola nas cidades de Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro.²⁴

As amostras foram coletadas segundo o Manual de procedimentos de coleta de amostras de Solo da Embrapa,²⁵ na profundidade de 0 a 20 cm, e transportadas para o Laboratório de Física do Solo da Universidade Federal do Vale do São Francisco onde foram homogeneizadas, secas ao ar e peneiradas por meio de uma malha de 2 mm. Posteriormente foram identificadas e armazenadas até a realização das extrações. Os pontos de coletas estão identificados na Figura 1.

2.2.1. Solos agrícolas

Noventa (90) amostras de solo foram coletadas em períodos distintos e em diferentes fases de plantio, com objetivo de verificar a persistência desses compostos no solo. Sendo:

- Casa Nova: 12 de sementeira, 21 de transplantio e 1 de área preservada em 2014;
- Sento Sé: 12 de sementeira, 14 de transplantio e 1 de área preservada em 2014;
- Salitre: 6 amostras de plantio direto em 2017, 17 amostras em junho de 2019 e 6 em outubro de 2019.

As amostras de solo das áreas preservadas foram coletadas em áreas de vegetação nativa da Caatinga, isenta de pesticidas, e foram utilizadas para realizar fortificações nos testes de recuperação e validação do método.

2.2.2. Análise e caracterização dos solos

As determinações das características físicas do solo (densidade de partículas-Dp, densidade do solo-Ds, frações granulométricas (areia, silte e argila) e porosidade total-Pt) foram realizadas segundo metodologia do Manual de métodos de análise de solo da Embrapa.²⁵

2.3. Procedimento de extração QuEChERS

Os pesticidas foram extraídos do solo usando um método QuEChERS, proposto por Anastassiades¹⁷ Inicialmente,

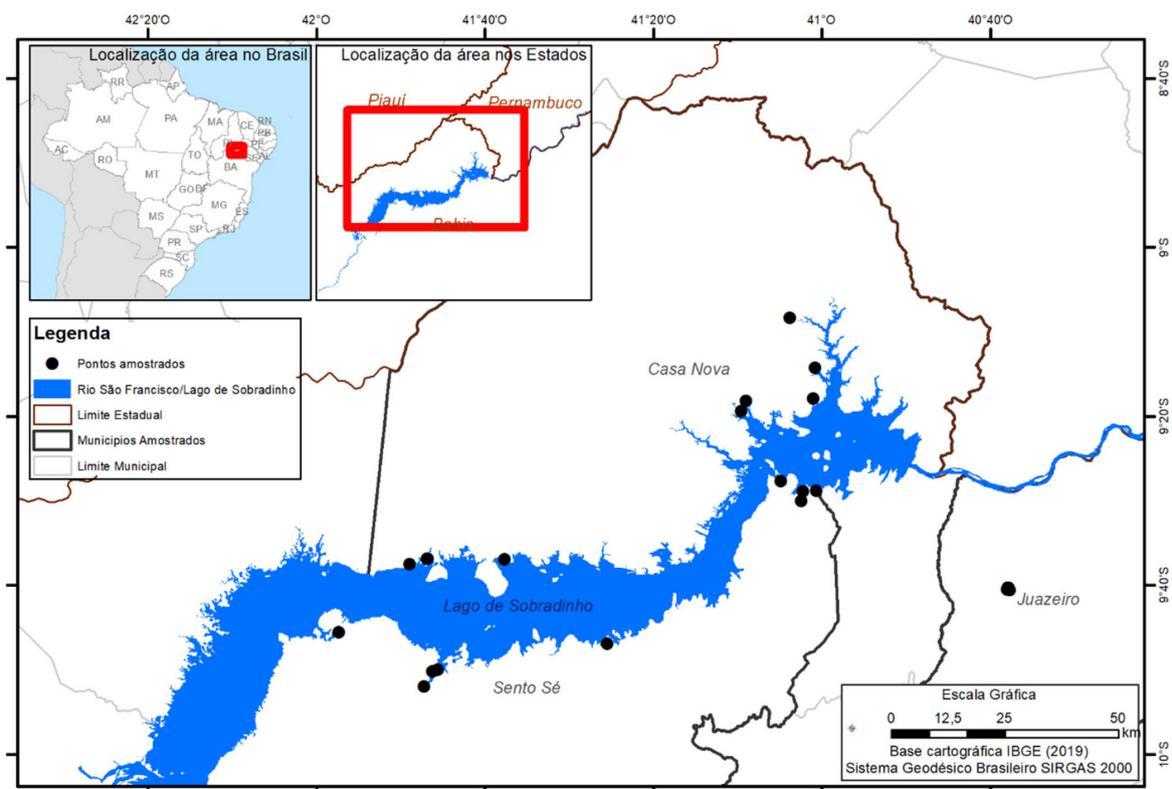


Figura 1. Mapa de localização das cidades de amostragem

amostras de solo isentas de pesticidas foram pesadas ($10 \text{ g} \pm 0,1$) diretamente em tubos de polipropileno com tampa de rosca (capacidade de 50 mL) e enriquecida com soluções padrão mistas de pesticidas para atingir concentrações de 4, 8 e $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ por um período de 24h antes da extração. Os tubos foram submetidos a agitação vigorosa em vórtex por 1 minuto a 3000 rpm, em seguida foi adicionado 10 mL de acetonitrila acidificada com 1% de HAC e agitado no vortex por 1 minuto a 3000 rpm. Após a agitação, foram adicionados 4 g de MgSO_4 anidro, 1 g de NaCl, 1 g TSCD e 0,5 g de DHS. Foram novamente submetidos a agitação e por fim o extrato foi centrifugado por 5 minutos a 3500 rpm. Em seguida, realizou-se o *clean up* com 1,5 mL do extrato adicionando 150 mg de MgSO_4 e 25 mg de amina primária secundária (PSA), agitou-se por 30 segundos e centrifugou-se por 5 minutos a 3500 rpm. O sobrenadante foi filtrado em filtros de seringa de $0,45 \mu\text{m}$ diretamente em *vial* de 2 mL. Os extratos foram secos sob fluxo de gás nitrogênio 5.0 para a evaporação do solvente acetonitrila e ressuspensos com igual volume da fase móvel (90:10 água:metanol, v/v) e analisado por UPLC-MS. Todo procedimento foi realizado em triplicata.

2.4. UPLC-MS

2.4.1. Soluções padrão e curvas analíticas

Foram preparadas soluções padrões individuais (1000 mg L^{-1}) de acetamiprido, carbofurano, dimetoato, fenarimol, imidacloprido, metalaxil, metomil, tebuconazol

e tiameoxam em acetonitrila. Posteriormente, foi preparada uma solução mix com os nove compostos na concentração de 2 mg L^{-1} e armazenada a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma curva analítica nas concentrações 2, 5, 10, 20 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ foi preparada em água:metanol (9:1, v/v).

O extrato branco foi preparado utilizando-se amostra de solo de área de vegetação nativa da Caatinga isenta de pesticida. As curvas analíticas foram preparadas também na matriz solo.

2.4.2. Instrumentação UPLC-MS e condições cromatográficas

A identificação e quantificação dos compostos nos extratos foi realizada através da injeção de $10 \mu\text{L}$ das amostras em um cromatógrafo líquido modelo Acquity UPLC H-Class da marca Waters, acoplado a um espectrômetro de massas modelo SQD 2 da marca Waters. Foi utilizada a coluna ACQUITY UPLC BEH C18 ($2,1 \times 100 \text{ mm}$, $1,7 \mu\text{m}$). As fases móveis utilizadas foram (A) 10 mM formiato de amônio (pH 5) em água e (B) 10 mM formiato de amônio (pH 5) em metanol, com gradiente de eluição iniciando com 98% da fase A e 2% de B, com rampa linear até 1% de A em 8,5 min, permanecendo nesta composição até 9,5 min; retorno a 98% de A em 9,51 min, permanecendo até 11 min. Os parâmetros do espectrômetro de massas: voltagem do capilar de 1 kV, temperatura de dessolvatação de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo do gás de dessolvatação 1.000 L h^{-1} e temperatura da fonte $150 \text{ }^\circ\text{C}$. A Tabela 1 mostra íons precursores e íons produtos monitorados. Utilizou-se o

Tabela 1. Informações da fórmula molecular, massa molar, tempo de retenção (TR), e parâmetros operacionais de MS (Voltagem do cone (VC), transição de quantificação e confirmação selecionados para a análise por modo de monitoramento de reação selecionado com ionização positiva.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	TR (min)	VC (V)	Íons Precursor (m/z)	Íons de Confirmação do Produto (m/z)
Acetamiprido	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222,67	4,54	30	223,10	126,00
Carbofurano	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	221,25	5,93	20	222,10	165,00
Dimetoato	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229,26	4,45	20	230,00	199,00
Fenarimol	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₁₂ N ₂ O	331,20	7,70	40	331,00	81,00
Imidacloprido	C ₉ H ₁₀ ClN ₃ O ₂	255,66	4,17	25	256,00	209,10
Metalaxil	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄	279,30	6,72	25	280,10	220,10
Metomil	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162,21	3,52	10	163,00	88,00
Tebuconazol	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307,82	8,07	30	308,10	70,00
Tiametoxam	C ₈ H ₁₀ ClN ₃ O ₃ S	291,71	3,65	20	292,00	211,1

modo de monitoramento de reação selecionado (SRM) com ionização positiva. O íon mais abundante (1ª transição) foi selecionado para quantificação e a 2ª transição foi usada como íon qualitativo. Apesar dos tempos de retenção próximos dos analitos, o espectrômetro de massas mostrou-se eficiente para detectar e quantificar cada composto no modo SRM sem nenhuma interferência.

2.5. Validação de método analítico

As amostras em branco do solo foram fortificadas em cinco níveis de concentração (2, 5, 10, 20 e 50 µg L⁻¹), em quatro repetições (n=4). Posteriormente, foram submetidas ao método de extração e os extratos obtidos foram injetados e analisados por UPLC-MS. Para assegurar a confiabilidade do método proposto, alguns parâmetros de desempenho analítico como seletividade, linearidade, efeito matriz, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão (recuperação), precisão (repetibilidade e precisão intermediária) foram avaliados. Tais ensaios foram embasados nos critérios de validação estabelecidos pela agência Nacional de Vigilância Sanitária e pela literatura.^{26,27} A seletividade foi usada para avaliar a capacidade do método de identificar os compostos pesticidas de forma incontestável e minimizar o grau de interferência com os componentes da matriz, reagentes e impurezas. Neste estudo, foi utilizado o método de comparação visual dos cromatogramas do branco preparado na matriz e do padrão de 50 µg⁻¹ em solvente.

A linearidade para os 9 pesticidas foi avaliada pela curva analítica em uma faixa de concentração entre 2 a 50 µg L⁻¹. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados pelas equações LD = 3 s/m e LQ = 10 s/m, respectivamente, onde s é o desvio padrão da área da menor concentração da curva (2 µg L⁻¹), injetados sete vezes, e m é o coeficiente angular da curva de calibração. A porcentagem de recuperação foi definida usando a equação (1), através da comparação entre a concentração do analito adicionado à amostra sólida nas concentrações 4, 8 e 40 µg kg⁻¹ e as concentrações teóricas nos três níveis.

$$\text{Recuperação (x)} = \frac{\text{concentração padrão}}{\text{concentração adicionada}} \times 100 \quad (1)$$

Em que, concentração padrão é o analito medido em uma amostra da matriz de solo branco fortificada e concentração adicionada é a concentração conhecida adicionada ao solvente.

A precisão foi obtida em termos do desvio padrão relativo (DPR%) das injeções de 3 amostras fortificadas nas concentrações de 4, 8 e 40 µg kg⁻¹ dos pesticidas. Na repetibilidade, as injeções foram realizadas no mesmo dia, enquanto que para a precisão intermediária as injeções foram realizadas em dias diferentes. Para avaliar o efeito matriz, foi aplicado o cálculo pela comparação das inclinações das curvas obtidas pelas soluções analíticas em água:metanol (9:1, v/v) e aquelas obtidas no extrato do solo branco. O cálculo foi feito através da equação 2.

$$\text{Efeito matriz (x)} = \frac{X1 - X2}{X2} \times 100 \quad (2)$$

Em que, X1 é inclinação da curva obtida pela injeção das soluções analíticas de cada composto pesticida preparadas no extrato da matriz de solo branco e X2 é inclinação da curva obtida pela injeção das soluções analíticas de cada composto pesticida preparadas em água:metanol (9:1, v/v).¹⁶

2.6. Análise estatística

Em relação a análise estatística foram empregados o teste de esfericidade de Bartlett (p ≈ 0,000) para descartar correlação nula e a matriz de correlação de Pearson para avaliar a correlação entre as concentrações dos agrotóxicos no solo e as propriedades físicas do solo.

Foi também empregada a análise de componentes principais com o objetivo de avaliar diferenças entre as áreas analisadas em relação as características do solo, concentrações dos agrotóxicos e tempo de permanência do agrotóxico nas amostras de solo coletadas. O cálculo das análises de componentes principais (ACP) foi realizada

pelo software SPSS® 20.0. Para determinar quantas componentes seriam utilizadas na ACP, observaram-se os autovalores e o gráfico de *screen-plot*, adotando as componentes que apresentaram autovalores acima de 1,00 e conseguiram alcançar uma variância acumulada acima de 70%.²⁶ Serão discutidos apenas os gráficos referentes às componentes 1 e 2.

3. Resultados e Discussões

3.1. Desempenho e validação do método

3.1.1. Seletividade, linearidade e efeito matriz

No estudo da seletividade, foi realizada uma comparação visual entre os cromatogramas gerados nas amostras do branco fortificadas e um padrão preparado em solvente. Não foi observado nenhum interferente nos tempos de retenção dos analitos. A Figura 2 representa o cromatograma de íons total da amostra fortificada na concentração de 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$. De acordo com os resultados (Tabela 2), os compostos apresentaram boa resposta na faixa de 2 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ com coeficiente de correlação linear superior a 0,9991.

Os resultados obtidos na avaliação do efeito matriz (EM) foram comparados ao que sugere literatura, onde valores superiores a 10% indicam que existe interferência da matriz sobre a quantificação do analito, sendo assim, este deverá ser quantificado pela curva obtida no extrato da matriz branco.²⁸

Foi observado que os compostos fenarimol (EM = -11,09%) e tebuconazol (EM = -13,16%) apresentaram efeito matriz negativo, isto é, a resposta do analito no detector é menor quando injetada na

presença dos componentes da matriz. Para os compostos acetamiprido (EM = -2,76), carbofurano (EM = -2,36), dimetoato (EM = -5,99), imidacloprido (EM = 0,81), metalaxil (EM = 2,43), tiametoxam (EM = -1,59) e metomil (EM = -2,82) o efeito matriz não foi significativo, visto que não ultrapassam a margem de 10%. Em estudos realizados por Dankyi *et al.*²⁹ e Zhou *et al.*³⁰ em compostos neonicotinóides é possível observar uma semelhança nos resultados na avaliação do efeito matriz para os compostos imidacloprido, acetamiprido e tiametoxam, sendo relatado também um efeito pouco significativo. Diante dos resultados obtidos para o efeito matriz, foi definido que os compostos fenarimol e tebuconazol devem ser determinados utilizando as curvas analíticas preparadas na matriz branco.

3.1.2. Exatidão, repetibilidade, precisão intermediária, LD e LQ

A exatidão foi avaliada e expressa em três níveis de concentração (4, 8, 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$) com quatro repetições de cada nível, apresentando recuperações na faixa aceitável de 77 a 120% e o valor de desvio padrão relativo (DPR) de repetibilidade variou de 1 a 8% para as fortificações (Tabela 2). Esses valores estão adequados ao que sugere a literatura em termos de validação de métodos para análise de recuperação de resíduos, além de apresentarem desvio padrões relativos inferiores a 20% atestando a precisão do método.³¹ Em termos de repetibilidade, os resultados variaram de 0,36 a 2,28% de DPR e já para precisão intermediária variaram de 1,46 a 3,50% de DPR. O desvio padrão relativo foi <5%, sendo aceitável pelos guias de validação da ANVISA e INMETRO. Para os compostos em estudo, foi considerado o limite de detecção variando de

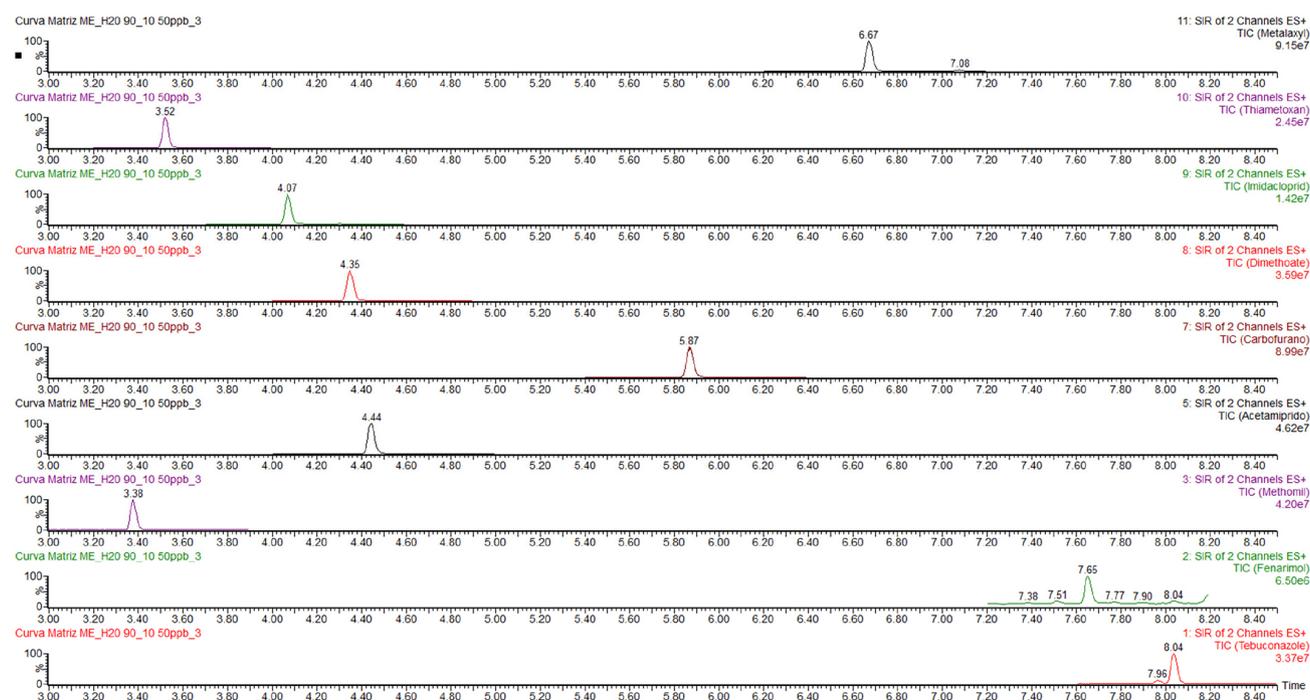


Figura 2. Cromatogramas obtidos dos pesticidas encontrados na amostra fortificada com concentração de 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ por UPLC-MS

Tabela 2. Regressão do quadro mínimo (R^2), limites de detecção (LD - $\mu\text{g kg}^{-1}$) e quantificação (LQ - $\mu\text{g kg}^{-1}$), recuperação (%) e precisão (desvio padrão relativo (DPR) em%).

Compostos	R^2	LD	LQ	Recuperação (DPR%) n = 4			Repetibilidade*	Precisão Intermediária*
				4	8	40		
Acetamiprido	0,9996	0,237	0,789	108	107	101	0,83-1,98	1,79-2,63
Carbofurano	0,9998	0,205	0,684	112	108	99	0,84-1,78	1,81-2,76
Dimetoato	0,9997	0,210	0,700	110	106	100	0,69-1,64	1,71-2,51
Fenarimol	0,9999	0,285	0,948	115	83	93	1,00-2,28	1,65-2,87
Imidacloprido	0,9999	0,228	0,759	120	112	105	0,86-1,82	1,80-3,03
Metalaxil	0,9997	0,185	0,616	112	108	97	0,36-1,58	1,81-3,42
Metomil	0,9996	0,398	1,328	111	104	97	1,47-2,06	1,52-2,11
Tebuconazol	0,9997	0,120	0,401	81	85	77	1,37-2,17	1,46-3,40
Tiametoxam	0,9991	0,279	0,931	110	103	99	1,39-2,01	2,14 -3,50

*Repetibilidade e Precisão intermediária estão representados pelo DPR% mínimo e máximo para as quatro leituras de cada nível de fortificação.

0,120 a 0,398 $\mu\text{g kg}^{-1}$ enquanto os limites de quantificação obtidos variaram de 0,401 e 1,328 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Todos os resultados estão descritos na Tabela 2. Os teste de validação dos parametros estão no limite aceitável.

3.1.3. Aplicação do método

As noventa amostras submetidas à extração utilizando o método QuEChERS foram analisadas por UPLC-MS para a quantificação de nove pesticidas, a Figura 3 demonstra a ocorrência por pesticidas nas amostras analisadas. As concentrações médias das substâncias estão expressas na Tabela 3. Foi observada a presença de pesticidas na etapa sementeira, o que já era esperado, visto que a literatura proposta para o cultivo de cebola sugere a aplicação de pesticidas após a semeadura de forma preventiva contra o aparecimento de pragas e doenças.³¹ A sequência dos compostos em ocorrência foram fenarimol > imidacloprido > acetamiprido > tebuconazol > carbofurano > metalaxil > dimetoato > metomil > tiametoxam.

O fenarimol foi encontrado em 98% das amostras analisadas. É um fungicida sistêmico que é utilizado na cebolicultura para o tratamento de oídio. Essa doença é causada pelo *Oidiopsis taurica* Salmon que acomete a produção e é favorecida pelas altas temperaturas e ausência de chuvas ou irrigação.³² Em estudos realizados por Rodríguez-Liébana³³ foi observada a lenta dissipação do fenarimol com valores de tempos de meia-vida ($DT_{50\text{solo}}$) variando de 250 a 1833 dias. Essa persistência é justificada pela estabilidade dos três anéis aromáticos presentes na estrutura do composto e sua elevada massa molecular.³⁴

Um composto que merece atenção é o carbofurano, que é um inseticida carbamato que tem sua fabricação e comercialização proibida no Brasil pela Resolução N° 185, de 18 de outubro de 2017 em conformidade com a Lei N° 9.782, de 26 de janeiro de 1999, por apresentar alto nível de toxicidade para o desenvolvimento dos seres humanos, risco dietético agudo e efeitos neurotóxicos.³⁵ Neste estudo, o carbofurano foi encontrado em 33% das

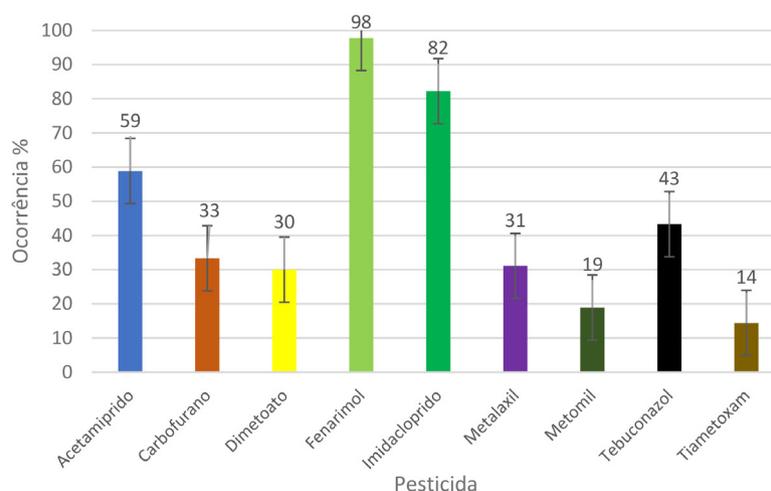


Figura 3. Ocorrência de pesticidas em amostras de solo da cebolicultura do Vale do Submédio São Francisco

Tabela 3. Estatística descritiva das concentrações de agrotóxicos em amostras de solo coletadas na camada de 0-20 cm, em áreas de produção de cebola nos municípios de Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro, no Estado da Bahia nas fases de sementeira, transplantio e plantio direto.

Parâmetros estatísticos	Acet	Carb	Dime	Fena	Imid	Meta	Meto	Tebu	Tiam
	Concentração de pesticidas em $\mu\text{g kg}^{-1}$								
Casa Nova Sementeira									
Média	0,30	6,60	<LD	2,70	2	0,40	<LD	0,70	45,90
Desvio padrão	0	0	<LD	0	0	0	<LD	0	0
Valor mínimo	0,30	0,10	<LD	0,80	0,10	0,10	<LD	0,50	7,40
Valor máximo	0,30	32,70	<LD	5,10	6,60	0,60	<LD	0,90	65,60
CV (%)	0	194,50	<LD	47,80	128,80	68,60	<LD	40,40	72,60
Casa Nova Transplantio									
Média	0,60	1,40	0,60	2,70	3,80	1,20	0,40	0,20	31,80
Desvio padrão	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Valor mínimo	0,10	0,20	0,60	0,40	0,10	0,10	0,20	0,10	0,70
Valor máximo	2,10	4,30	0,60	7,90	8,50	2,60	0,60	0,30	62,80
CV (%)	143,80	138,60	0	63,80	75,60	110,60	70,70	54,70	138,30
Sento Sé Sementeira									
Média	0,30	3,50	0,10	2,10	1,90	4,50	<LD	<LD	22,20
Desvio padrão	0	0	0	0	0	0	<LD	<LD	0
Valor mínimo	0,10	0,10	0,10	0,50	0,10	0,20	<LD	<LD	0,60
Valor máximo	0,50	10,30	0,10	3,30	5,50	14,70	<LD	<LD	63,70
CV (%)	51,60	133	0	51,30	112,70	151,80	<LD	<LD	161,60
Sento Sé Transplantio									
Média	0,70	8,70	0,70	1,90	9,80	0,40	<LD	16,50	49,30
Desvio padrão	0	0	0	0	0	0	<LD	0	0
Valor mínimo	0,10	0,40	0,10	0,30	0,10	0,20	<LD	0,10	5,80
Valor máximo	4,30	25,40	1,60	4,30	57	0,70	<LD	46	64,20
CV (%)	185,10	111	122,20	58,20	187,10	66,10	<LD	135,10	58,80
Salitre Plantio Direto 2017									
Média	3,30	0,30	63,20	3,10	192,30	0,20	2	14,30	4,70
Desvio padrão	0	0	0,10	0	0,30	0	0	0	0
Valor mínimo	0,50	0,30	0,30	0,30	1,60	0,20	0,50	0,30	4,70
Valor máximo	6,40	0,30	298,90	5,60	861	0,20	4,50	56,60	4,70
CV (%)	70,70	0	183,5	59,50	176,30	0	88,20	151,30	0
Salitre Plantio Direto 2019.1									
Média	4,30	0,20	25,30	4,30	195,50	9,30	24,80	105,50	<LD
Desvio padrão	0	0	0	0	0,30	0	0	0,10	<LD
Valor mínimo	0,10	0,10	0,10	1,10	0,30	0,60	0,10	0,10	<LD
Valor máximo	23	0,50	74,60	6,60	840,30	20,90	86,60	449,90	<LD
CV (%)	130,40	72,30	130,10	46,90	149	78,80	150,10	127,50	<LD
Salitre Plantio Direto 2019.2									
Média	17	0,20	3,20	2,30	33,50	3	1	4,30	<LD
Desvio padrão	0	0	0	0	0	0	0	0	<LD
Valor mínimo	0,90	0,20	0,70	1,30	0,40	0,10	0,60	0,30	<LD
Valor máximo	47,30	0,20	7,30	3,30	80,80	11,20	1,70	8,40	<LD
CV (%)	112,40	0	103,50	29,90	110	157,30	60,80	85,90	<LD

amostras (Figura 3) com concentração variando de 0,1 a 32,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$, sendo que 11 amostras foram coletadas, no município de Juazeiro, e depois de sua proibição. Tais

resultados indicam a alta persistência do pesticida, bem como sugerem a utilização nos campos de produção de cebola na região, mesmo após a sua proibição.

Já o imidacloprido é um inseticida muito empregado na cultura da cebola, principalmente no combate a tripses (*thrips tabaci*), e devido às suas características físicas e químicas pode persistir no solo.²⁴ Esse inseticida tem sido uma preocupação ambiental por apresentar alta toxicidade, solubilidade e estabilidade em água. Neste estudo, foi encontrado em 82% das amostras (Figura 3), com concentração variando de 1,9 a 195,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$. As maiores concentrações foram encontradas nas amostras do Salitre, concentração variando de 33,5 a 195,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$, acredita-se que isso ocorreu devido ao tempo de uso do pesticida e também pela característica do solo de textura moderadamente fina (variando de franco-argilo arenoso a franco argilo-siltoso).

Em média, entre os três municípios, Juazeiro foi o que apresentou maiores concentrações dos princípios ativos (Figura 4), visto que são áreas com coleta de amostras mais recentes (2017 e 2019) e também por ser um solo de característica de textura moderadamente fina (variando de franco-argilo arenoso a franco argilo-siltoso), proporcionando uma adsorção maior por parte desses pesticidas. Neste município, o fenarimol foi encontrado em todas as amostras, isto é decorrente da persistência desse princípio ativo, como já foi discutido anteriormente.³³ A sequência em concentração dos princípios ativos nas amostras de solo coletadas no projeto Salitre, foi imidacloprido > tebuconazol > dimetoato > metomil > acetamiprido > metalaxil > fenarimol. O tiametoxam foi quantificado em apenas uma das amostras analisadas. Já em Sento Sé, a sequência observada da média das concentrações (Figura 4) foi tiametoxam > tebuconazol > imidacloprido > carbofurano > metalaxil > fenarimol. Nesse mesmo município, o metomil não foi detectado, enquanto os demais foram detectados em baixas concentrações. Em Casa Nova, a sequência dos princípios detectados (Figura 4) em maiores concentrações foram tiametoxam > carbofurano > imidacloprido > fenarimol, sendo os demais encontrados em concentrações pouco relevantes.

Os locais de produção de cebola avaliados nesse trabalho apresentam diferença em relação às características físicas do solo descrita na Tabela 4. No município de Casa Nova e Sento Sé, os solos são classificados como arenosos (variando de areia a franco-arenoso) já no Projeto Salitre em Juazeiro o solo é classificado como sendo de textura moderadamente fina (variando de franco-argilo arenoso a franco argilo-siltoso). Esses resultados, além de outras características do sistema de produção adotado, podem explicar as diferenças nas concentrações dos princípios ativos detectados. Os solos arenosos apresentam baixa capacidade de retenção de cátions, de água e de outras moléculas polares, deixando-as mais susceptíveis à movimentação ao longo do perfil do solo, por lixiviação ou percolação com a água de irrigação ou chuvas.³⁵ Além disso, esses solos apresentam baixos teores de matéria orgânica, importante fator nos processos de quelação e complexação de xenobióticos e metais pesados presentes na solução do solo.³⁶

Observa-se que, em geral, houve correlação negativa da proporção da fração areia (g kg^{-1}) e positiva da fração argila (g kg^{-1}) e da porosidade total (%) com as concentrações de agrotóxicos determinadas nas amostras de solo. Isso demonstra que as áreas com teor de argila mais alto apresentaram maiores concentrações dos princípios ativos analisados devido à maior capacidade adsorptiva desses solos. Quando o solo é de textura mais arenosa, sua capacidade de retenção ou adsorção é menor, e, conseqüentemente, ocorrem maiores perdas de agroquímicos por lixiviação e percolação com a água de irrigação, aumentando os riscos destes alcançarem o lençol freático e os mananciais superficiais e subsuperficiais. O risco de contaminação ambiental aumenta, consideravelmente, quando esses solos são irrigados por técnicas de irrigação como a inundação e a aspersão, onde a eficiência de uso de água é menor e as perdas por lixiviação são mais elevadas. Esse risco também é elevado quando a irrigação localizada é manejada de forma inadequada, com aplicação excessiva de água, por não

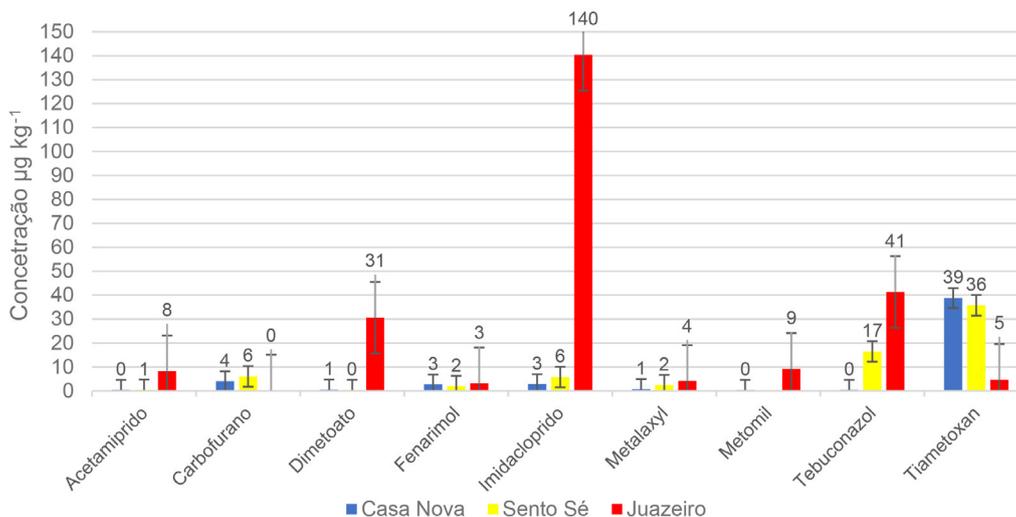


Figura 4. Ocorrência de pesticidas em solos de cebolicultura em Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro, municípios do estado da Bahia, Brasil

Tabela 4. Estatística descritiva das propriedades físicas de amostras de solos coletados na camada de 0-20 cm nas áreas de produção de cebola avaliadas nos municípios de Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro, no Estado da Bahia.

Parâmetros estatísticos	Densidade do solo	Densidade de partículas	Porosidade total %	Areia	Silte	Argila
	kg dm ⁻³			g kg ⁻¹		
Casa Nova						
Média	1,52	2,62	41,94	769,23	135,5	95,29
Desvio padrão	0,09	0,11	4,55	59,92	37,53	30,81
Valor mínimo	1,35	2,55	36,9	698,3	72,4	45
Valor máximo	1,64	2,92	50,92	882,6	199,2	150,5
CV (%)	5,89	4,36	10,84	7,79	27,7	32,34
Sento Sé						
Média	1,47	2,59	43,25	810,88	129,01	60,71
Desvio padrão	0,11	0,04	4,43	59,1	37,24	28,16
Valor mínimo	1,35	2,54	35,3	703,6	78,5	32,2
Valor máximo	1,66	2,65	47,7	867,2	189,7	109,6
CV (%)	7,59	1,44	10,25	7,29	28,86	46,39
Juazeiro – Salitre						
Média	1,32	2,55	48,07	401,64	368,83	229,55
Desvio padrão	0,06	0,04	2,27	59,79	75,46	74,62
Valor mínimo	1,18	2,45	42,91	306,92	227,85	45,58
Valor máximo	1,45	2,64	53,5	546,01	526,94	343,3
CV (%)	4,76	1,71	4,72	14,89	20,46	32,51

considerar adequadamente as variáveis climáticas, edáficas e da cultura envolvidas no cálculo das lâminas de irrigação, da frequência e do turno de rega.

Através do teste de esfericidade de Bartlett ($p \approx 0,000$), foi descartada a hipótese de correlação nula, verificando uma existência de correlações significativas entre as variáveis analisadas, representadas pela matriz de correlação de Pearson (Tabela 5).

A partir da matriz de correlação obtida para esse trabalho (Tabela 5), verifica-se que existe uma forte correlação

entre os compostos carbofurano e tiametoxam com as amostras com maior fração de areia em sua composição. Em contrapartida, os demais compostos apresentam correlação mais forte com os solos com maior fração de argila e silte.

Os autovalores apresentados na Tabela 6 correspondem às componentes principais e podem ser considerados como uma medida da importância de cada variável, dentro de cada componente. Assim, sendo os sinais positivos ou negativos, há indicações de relações diretamente e inversamente proporcionais, respectivamente. No caso em questão, foram

Tabela 5. Matriz de correlação linear de Pearson ($p < 0,05$) entre as concentrações de agrotóxicos no solo e propriedades físicas do solo.

	Acet	Carb	Dime	Fena	Imid	Meta	Meto	Tebu	Tiam	PT	Areia	Silte	Argila
Acet	1												
Carb	-0,32	1											
Dime	0,09	-0,28	1										
Fena	0,11	-0,28	0,49	1									
Imid	0,21	-0,36	0,83	0,85	1								
Meta	0,52	-0,3	-0,01	0,67	0,49	1							
Meto	0,13	-0,26	0,21	0,89	0,72	0,83	1						
Tebu	0,12	-0,23	0,23	0,88	0,73	0,81	1	1					
Tiam	-0,36	0,98	-0,29	-0,32	-0,39	-0,34	-0,31	-0,27	1				
PT ¹	0,45	-0,21	0,76	0,62	0,85	0,51	0,51	0,52	-0,27	1			
Areia ²	-0,64	0,46	-0,70	-0,73	-0,88	-0,62	-0,62	-0,62	0,51	-0,85	1		
Silte ²	0,60	-0,44	0,75	0,71	0,91	0,57	0,60	0,60	-0,49	0,88	-1	1	
Argila ²	0,68	-0,49	0,62	0,74	0,84	0,67	0,64	0,63	-0,54	0,81	-0,99	0,98	1

¹ (%); ² Areia, Silte e Argila (g kg⁻¹)

Tabela 6. Autovalores das componentes principais extraídas.

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
Acetamiprido	-0,50	0,44	0,25	0,70
Carbofurano	0,51	-0,56	-0,49	0,42
Dimetoato	-0,64	0,29	-0,66	-0,27
Fenarimol	-0,85	-0,4	-0,02	-0,21
Imidacloprido	-0,92	-0,08	-0,31	-0,19
Metalaxil	-0,73	-0,34	0,47	0,29
Metomil	-0,79	-0,55	0,25	-0,12
Tebuconazol	-0,78	-0,56	0,21	-0,11
Tiametoxam	0,56	-0,54	-0,48	0,38
PT (%)	-0,84	0,06	-0,39	0,17
Areia (g kg ⁻¹)	0,96	-0,17	0,11	-0,15
Silte (g kg ⁻¹)	-0,96	0,18	-0,18	0,12
Argila (g kg ⁻¹)	-0,96	0,16	-0,01	0,18
Autovalores	8,02	1,87	1,59	1,18
Variância acumulada (%)	61,68	76,08	88,32	97,4

destacados os coeficientes dos atributos ou seus pesos acima de 0,60³⁷, independentemente de serem positivos ou negativos.

Os resultados da ACP mostram que as componentes 1 (CP1) e 2 (CP2) são responsáveis por explicar a maior parte da variabilidade dos dados em todas as análises, com 76,08% da variabilidade total.

Na Figura 5A, identifica-se a distribuição dos pesticidas e características dos solos analisados nas componentes CP1 e CP2 em áreas de produção de cebola nos municípios de Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro, BA. Já na Figura 5B, identifica-se os grupos dos pesticidas por locais e épocas de coleta das amostras de solo que apresentam diferenças entre eles nas concentração dos pesticidas, quando interpreta-se junto com a Figura 7A. Na Figura 5B, o grupo 1 é formado pelas amostras coletadas em 2014 em áreas de preservação dos municípios de Sento Sé e Casa Nova (AP_SS_14: área preservação Sento Sé 2014 e AP_CN_14: área preservação Casa Nova 2014), sendo representada pelas amostras com baixas concentrações dos agrotóxicos, estando, em geral, abaixo do limite de detecção do equipamento. O grupo 2 é formado pelas amostras de solo coletadas também em 2014, sendo que em Casa Nova as coletas foram realizadas na época de transplante da cebola e em Sento Sé no período de sementeira (CN_T_14: Casa Nova transplante 2014 e SS_S_14: Sento Sé sementeira 2014). Já o grupo 3 é formado pelas amostras de solo coletadas também em 2014, sendo em Casa Nova no período de transplante e em Sento Sé na sementeira (CN_S_14: Casa Nova sementeira 2014 e SS_T_2014: Sento Sé transplante 2014). Esses grupos (2 e 3) são compostos por amostras de solos mais arenosos e com maiores concentrações de dois princípios ativos detectados, o carbofurano e o tiametoxam. O grupo 4 é formado pelas amostras coletadas em 2019 no projeto Salitre, em Juazeiro-BA, em área que utilizam o sistema de

plântio direto da cebola (SPD_Jul_19: Salitre plântio direto julho 2019), enquanto o grupo 5 é formado pelas amostras coletadas também no Projeto Salitre, em áreas de sistema de plântio direto, nos anos de 2017 e 2019 (SPD_17: Salitre plântio direto 2017 e SPD_Out_19: Salitre plântio direto outubro 2019). Vale destacar que no sistema de plântio direto há um menor revolvimento do solo pela mecanização para implantação da cultura, permitindo maior adição de carbono ao solo (C). Nesses dois grupos os solos dos locais de coleta são de textura mais fina, apresentando maiores teores de argila e silte, que, juntamente com os maiores teores de C, proporcionam maior capacidade de retenção de umidade, de nutrientes e outros compostos adicionados ao solo. Provavelmente, essa característica permitiu a maior concentração dos demais princípios ativos dos pesticidas analisados nas amostras coletadas nesses locais. Esses

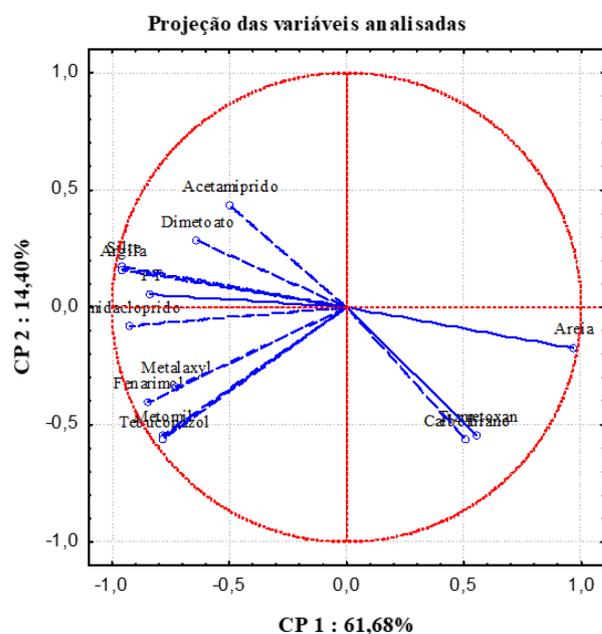


Figura 5A- Projeção dos pesticidas e características do solo analisados nas componentes CP1 e CP2

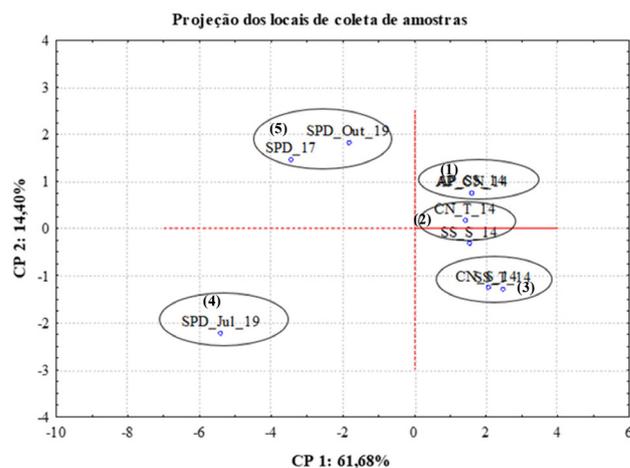


Figura 5B- Distribuição das amostras de solo na camada de 0-20 cm, em áreas e períodos de produção de cebola nos municípios de Casa Nova, Sento Sé e Juazeiro, BA

resultados são corroborados pelos dados já apresentados e discutidos nas Tabelas 1 e 2.

A quantificação de compostos pesticidas em solo neste trabalho, mesmo que em níveis traços, demonstra um alerta quanto ao seu uso na produção agrícola, principalmente relacionado ao maior nível de persistência destes compostos no solo, o que permite sua permanência no ambiente por períodos mais prolongados, ficando adsorvidos na matriz do solo, no caso de solos argilosos. Quando os solos são arenosos, devido à sua baixa capacidade de adsorção, os compostos de maior persistência podem mover-se no perfil aumentando os riscos de contaminação dos mananciais de água, tanto superficiais quanto subterrâneos. Em relação ao impacto direto no solo destes compostos excedentes, estudos relatam que pesticidas contribuem para a variação da comunidade microbiana do solo, que é a principal responsável por manter a ciclagem de nutrientes, impactando assim na fertilidade dos solos.³⁸⁻³⁹

4. Conclusões

Neste estudo, uma abordagem no método QuEChERS foi testada e validada para a eficácia da extração dos resíduos de acetamiprido, carbofurano, dimetoato, fenarimol, metalaxil, metomil, imidacloprido, tebuconazol e tiametoxam em solo, para permitir a análise por UPLC-MS. Os resultados de exatidão e precisão foram obtidos com uma solução de acetonitrila acidificada a 1% de ácido acético, empregando uma etapa de limpeza usando sorvente PSA e MgSO₄. Foram obtidos baixos limites de quantificação (0,401 e 1,328 µg kg⁻¹) com uma combinação de um procedimento de extração rápido e eficaz e uma determinação rápida e sensível no sistema UPLC-MS, seguindo todos os critérios de validação de metodologia analítica, resultando em bons níveis de recuperação, sensibilidade, precisão intermediária e efeito matriz.

Foram quantificados resíduos de pelo menos um pesticida em todas as amostras de solos cultivados com cebola, merecendo destaque para o inseticida Tiametoxam que apresentou as maiores concentrações e para o fungicida fenarimol que foi encontrado em 88 das amostras analisadas, indicando alta persistência nos solos. A análise dos componentes principais foi utilizada para explicar a variabilidade dos dados obtidos nas análises de caracterização e extração dos solos, sugerindo que a persistência dos compostos pesticidas está diretamente relacionada à quantidade de argila e silte dos solos, áreas com essas características foram encontradas as maiores concentrações de pesticidas.

Diante disso, é possível concluir que os resultados obtidos neste trabalho alcançaram os objetivos propostos de validar e aplicar um método sensível e eficiente, para a determinação de nove pesticidas em solos. Portanto, é necessária a avaliação do manejo atualmente utilizado pelos produtores de cebola no Vale do São Francisco, promovendo

a adoção de técnicas que beneficiem a produtividade e mantenham a qualidade do solo.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pelo edital Embrapa/Monsanto e também pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil) através da concessão de bolsa de estudos do primeiro autor.

Referências

1. Yuri, J. E.; Costa, N. D.; Resende, G. M.; Características produtivas de cultivares de cebola no submédio do Vale do São Francisco. *Revista Cultura Agronômica*, **2019**, 28, 452. [[Link](#)]
2. Costa, N. D.; Yuri, J. E.; Pinto, J. M.; Correira, R. C.; Bandeira, G. R.; Cultivo da Cebola no Vale do São Francisco. *Instruções Técnicas da Embrapa Semiárido*, **2013**, ISSN 1809- 0001. [[Link](#)]
3. Rodrigues, S. C.; Caldas, S. S.; Furlong, E. B.; Primel, E. G.; Zanella, R.; Otimização e validação de métodos empregando MSPD, Quechers Modificado E LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em cebola. *Química Nova*, **2011**, 34, 780. [[Crossref](#)]
4. Lopes, C.; Ramires, P.; Moura, R.; Volcão, L.; Pohren, R.; Junior, F. D. S.; Which pesticides are contaminating a brazilian soils? *Research, Society and Development*, **2020**, 9, e114932569. [[Crossref](#)]
5. Cabrera, L.; Costa, F. P.; Primel, E. G.; Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Química Nova*, **2008**, 8, 1982-1986. [[Crossref](#)]
6. Marinho, M. I. C.; Costa, A. I. G.; Vieira, N. M.; Paiva, M. C. G.; Freitas, F. C. L. ; Silva, A. A.; Validation and application of a QuEChERS based method for estimation of half-life of imidazolinone herbicides in soil by LC-ESI-MS/MS. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 167, 212-217. [[Crossref](#)]
7. Kaczynski, P.; Lozowicka, B.; Jankowska, M.; Hrynyko, I.; Rapid determination of acid herbicides in soil by liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection based on dispersive solid phase extraction. *Talanta*, **2019**, 152, 127-136. [[Crossref](#)]
8. Abdel-Ghany, M. F.; Hussein, L. A.; Azab, N. F. E.; Khatib, A. H. E.; Linscheid, M. W.; Simultaneous determination of eight neonicotinoid insecticide residues and two primary metabolites in cucumbers and soil by liquid chromatography–tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS. *Journal of Chromatography B*, **2016**, 1031, 15-28. [[Crossref](#)]
9. Silva, P. T. de S. e.; Dutra, D. R. C. de S.; Ferracini, V. L.; Análises de multirresíduos de pesticidas em cebola empregando cromatografias líquida e gasosa acopladas à espectrometria de massas. *Embrapa Semiárido. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, **2017**, 132, 21. [[Link](#)]
10. Zaidon, S.Z.; Ho, Y.B.; Hamsana, H.; Hashima, Z.; Saari, N.; Praveenaa, S.M.; Improved QuEChERS and solid phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in paddy soil

- and water using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, **2019**, 145, 614-621. [[Crossref](#)]
11. Pook, C.; Gritcan, I.; Validation and application of a modified QuEChERS method for extracting neonicotinoid residues from New Zealand maize field soil reveals their persistence at nominally hazardous concentrations. *Environmental Pollution*, **2019**, 255, 1. [[Crossref](#)]
 12. Kafaei, R.; Arfaeinia, H.; Savari, A.; Mahmoodi, M.; Rezaei, M.; Rayani, M.; Sorial, G.A.; Fattahi, N.; Ramavandi, B.; Organochlorine pesticides contamination in agricultural soils of southern Iran. *Chemosphere*, **2020**, 240, ISSN 0045-6535. [[Crossref](#)]
 13. Joseph, L.; Paulose, S. V.; Cyril, N.; Santhosh, S. K.; Varghese, A.; Nelson, A. B.; Kunjankutty, S. V.; Kasu, S.; Organochlorine pesticides in the soils of Cardamom Hill Reserve (CHR), Kerala, India: Geo spatial distribution, ecological and human health risk assessment. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **2020**, 2, 1-11, ISSN 2590-1826. [[Crossref](#)]
 14. Oliveira, J. L. S.; Lima, A. C. B.; Minimi, D.; Silva, E.; Usos, efeitos e potencial tóxico dos agrotóxicos na qualidade do solo. *Agrarian Academy*, **2018**, 5. [[Crossref](#)]
 15. Mansur, B. L.; Estudo comparativo de métodos de extração multirresíduos de agrotóxicos em maçã e tomate. *Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa*, **2013**. [[Link](#)]
 16. Martins, G. L.; Determinação de resíduos de pesticidas em solo de lavoura de arroz irrigado empregando QuEChERS modificado e LC-MS/MS. *Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria*, **2010**. [[Link](#)]
 17. Anastassiades, M.; Lehotay, S.; Stajnbaher, D.; Schenck, F. J.; Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* **2003**, 83, 412. [[PubMed](#)]
 18. Prestes, O. D.; Friggi, C. A.; Adaime, M. B.; Zanella, R.; QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostra para determinação de multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. *Química Nova*, **2009**, 32, 6, 1620-1634. [[Crossref](#)]
 19. Wang, H.; Sun, P.; Zhang, X.; Wang, L.; Guo, W.; Bei, F.; Liu, W.; Wang, J.; Method validation and dissipation kinetics of the new HPPD inhibitor QYR301 in rice, paddy water and paddy soil using a QuEChERS-based method and LC-MS/MS. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 184, 109563. [[Crossref](#)]
 20. Pinheiro, A.; Moraes, J. C. S.; Silva, M. R. da.; Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. *Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **2011**, 15, 5, 533-538 [[Crossref](#)]
 21. Janaki, P.; Priya, R. S.; Chinnusamy, C.; Field dissipation of oxyfluorfen in onion and its dynamics in soil under Indian tropical conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part B.: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **2013**, 48, 941-947. [[PubMed](#)]
 22. Mohapatra, S.: Persistence and dissipation kinetics of trifloxystrobin and tebuconazole in onion and soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **2014**, 84, 513-520. [[PubMed](#)]
 23. Mohapatra, S.; Deepa, M.; Jagdish, G. K.; Residue Dynamics of Tebuconazole and Quinalphos in Immature Onion Bulb with Leaves, Mature Onion Bulb and Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **2011**, 87, 703-707. [[Crossref](#)]
 24. Silva, P. T. De S. e; Medeiros, L. R. de A.; Cunha, T. J. F.; Costa, N. D.; Salviano, A. M.: Risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos em cultivos de cebola no Entorno do Lago de Sobradinho, Estado da Bahia. *Petrolina: Embrapa Semiárido Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, **2019**, 137. [[Link](#)]
 25. Manual de métodos de análise de solos Embrapa Solos, **2011**, ISSN 1517-2627. [[Link](#)]
 26. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G; Collins, C.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, **2004**, 27, 5, 771-780. [[Crossref](#)]
 27. Hair Jr., J.F.; William, B.; Babin, B.; Anderson, R.E.; *Análise multivariada de dados*, **2009**, 6. [[Link](#)]
 28. Zrostlíková, J.; Hajšlová J.; Godula M.; Maštovská, K.; Performance of programmed temperature vaporizer, pulsed splitless and on-column injection techniques in analysis of pesticide residues in plant matrices. *Journal of Chromatography A*, **2001**, 937(1-2),73-86. [[Crossref](#)]
 29. Dankyi E.; Gordon C.; Carboo D.; Fomsgaard I.S.; Quantification of neonicotinoid insecticide residues in soils from cocoa plantations using a QuEChERS extraction procedure and LC-MS/MS. *Science of The Total Environment*, **2014**. 499, 276-283. [[Crossref](#)]
 30. Zhou, Y.; Lu, X.; Fu, X.; Yu, B.; Wang, D.; Zhao, C.; Zhang, Q.; Tan, Y.; Wang, X.; Development of a fast and sensitive method for measuring multiple neonicotinoid insecticide residues in soil and the application in parks and residential áreas. *Analytica Chimica Acta*, **2018**, 1016,19-28, ISSN 0003-2670. [[Crossref](#)]
 31. Costa, N. D.; Leite, D. L.; Santos, C. A. F.; Candeia, J. A.; Vidigal, S. M.; Cultivares de cebola. *Informe Agropecuário*, **2002**, 23, 20-27. [[Link](#)]
 32. Pereira, R. B.; Oliveira, V. R.; Pinheiro, J. B.; Diagnose e manejo de doenças fúngicas na cultura da cebola. *Revista Circular Técnica Embrapa*, **2014**, 133, ISSN 1415-3033. [[Link](#)]
 33. Rodríguez-Liévana, J. A.; Elgouzi, S.; Pena, A.; Laboratory persistence in soil of thiacloprid pendimethalin and fenarimol incubated with treated wastewater and dissolved organic matter solutions. Contribution of soil biota. *Chemosphere*, **2017**, 181, 505-517. [[Crossref](#)]
 34. Augusto, L. G. S.; Carneiro, F. F.; Pignati, W.; Rigotto, R. M.; Friedrich, K.; Faria, N. M. X.; Búrgio, A. C.; Freitas, V. M. T.; Guiducci Filho, E.; Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Parte 2 - Agrotóxicos, Saúde, Ambiente e Sustentabilidade. *ABRASCO*, **2012**. [[Link](#)]
 35. ANVISA – Agência de Vigilância Sanitária: Resolução nº 185, de 18 de outubro de 2017. *Diário Oficial da União*, **2017**, 201, 1, 32. [[Link](#)]

36. Lopes, A. S.; Manual internacional de fertilidade do solo. *Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato*, **1998**, 2. [[Link](#)]
37. Fávero, L. P. L.; Belfiore, P. P.; Silva, F. L.; Chan, B. L.; Análise de dados: modelagem multivariada para tomada de decisões. *Elsevier*. **2009**. [[Link](#)]
38. Centeno, L.N; Guevara, M.D.F.; Cecconello, S.T.; Sousa, R.O.D.; Timm, L.C.; Textura do solo: conceitos e aplicações em solos arenosos. *Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade*, **2017**, 4, 1, 31-37, ISSN 2448-1661. [[Link](#)]
39. Wang, C.; Wu, R.; Li, Y.; Qin, Y.; Li, Y.; Meng, F.; Wang, L.; Xu, F.; Effects of pesticide residues on bacterial community diversity and structure in typical greenhouse soils with increasing cultivation years in Northern China. *Science of the Total Environment*, **2020**, 710. [[Crossref](#)]